

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 17 217 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 23 C 22/80**  
C 23 C 22/34  
C 23 C 22/07  
C 23 C 22/24  
// B23K 11/00, 103:10

②1 Aktenzeichen: P 43 17 217.2  
②2 Anmeldetag: 24. 5. 93  
④3 Offenlegungstag: 1. 12. 94

DE 43 17 217 A 1

⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Karmaschek, Uwe, 50127 Bergheim, DE; Roland,  
Achim, Dr., 42697 Solingen, DE; Vennschott, Hubert,  
75180 Pforzheim, DE; Wennemann, Harald, 40699  
Erkrath, DE

⑤4 Chromfreie Konversionsbehandlung von Aluminium

⑤7 Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, insbesondere einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, einer Chromatierung oder einer chromfreien Konversionsbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit sauren wäßrigen Behandlungslösungen in Kontakt bringt, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen von insgesamt zwischen 100 und 4000 mg/l enthalten und einen pH-Wert zwischen 0,3 und 3,5 aufweisen. Dabei können nach der Vorbehandlung die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen, gegebenenfalls nach Umformungsprozessen, miteinander oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aluminisiertem und/oder legierungsaluminisiertem Stahl durch Kleben und/oder durch Schweißen verbunden werden.

DE 43 17 217 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 94 408 048/38

12/36

## Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der chemischen Oberflächenbehandlung von Aluminium zum Zwecke des Korrosionsschutzes, der sogenannten Passivierung. Sie beschreibt chromfreie Behandlungsverfahren für Aluminiumbänder und Aluminiumformteile zur Erzielung eines temporären Korrosionsschutzes unter Erhalt der Verschleiß- und Verklebbarkeit sowie der Eignung des Materials für einen weiteren Konversionsschritt, beispielsweise Phosphatierung, Chromatierung oder chromfreie Konversionsbehandlung.

Unter "Aluminium" werden im Sinne der Erfindung nicht nur reines Aluminium, sondern auch Legierungen verstanden, deren Hauptkomponente Aluminium darstellt. Beispiele für häufig verwendete Legierungselemente sind Silicium, Magnesium, Kupfer, Mangan, Chrom und Nickel, wobei üblicherweise der gesamte Gewichtsanteil dieser Legierungselemente in der Legierung nicht über 10% liegt.

Aus vielfältigen Gründen wie Gewicht, Steifigkeit oder Recyclingfähigkeit wird Aluminium verstärkt im Fahrzeugbau eingesetzt. Während Motor- und Getriebeteile, Räder, Sitzrahmen etc. schon zu großen Anteilen aus Aluminium hergestellt werden, ist der Einsatz im Karosseriebau derzeit noch auf Teile wie Kühlerhaube, Heckdeckel, Türinnenteile und diverse Kleinteile sowie auf Lastwagenkabinen, Bordwände von Transportern oder Aufbauten von Caravans beschränkt. Insgesamt wird weltweit weniger als 5% der Metalloberfläche von Automobilkarossen aus Aluminium gefertigt. Der verstärkte Einsatz von Aluminium auf diesem Gebiet wird von der Aluminium- und der Automobilindustrie intensiv untersucht.

Das Zusammenfügen einzelner Aluminiumteile für den Fahrzeugbau erfolgt üblicherweise durch elektrisches Widerstandsschweißen. Dies bringt gemäß Merkblatt DVS 2929 "Widerstandsschweißen. Messung des Übergangswiderstandes an Aluminiumwerkstoffen", Deutscher Verband für Schweißtechnik e.V., August 1985 folgende Problematik mit sich: "Die Affinität von Aluminium zu Sauerstoff führt immer zur Bildung einer Oxidschicht. Aufbau und Dicke dieser Oxidschicht beeinflussen in großem Maße die Widerstandsschweißung. Somit kommt der Oberflächenbehandlung und dem daraus resultierenden elektrischen Kontaktwiderstand der Blechteile für die Reproduzierbarkeit des Schweißergebnisses und für die Elektrodenstandmenge große Bedeutung zu. Beim Punktschweißen von unbehandelten Aluminiumblechen sind die ungleichmäßigen und relativ großen Kontaktwiderstände eine der Hauptursachen für Ungleichmäßigkeit der Schweißungen und für die geringen Elektrodenstandmengen. Durch Oberflächenbehandlungen wird der Kontaktwiderstand begrenzt und über die gesamte Fläche der zu fügenden Teile weitgehend gleichmäßig gestaltet".

Aus diesem Grunde wird der Werkstoff gebeizt, um die bei Transport und Lagerung gebildeten Oxidschichten zu entfernen und den elektrischen Oberflächenwiderstand auf die zur Verschweißung erforderlichen niedrigen Werte abzusenken und zu vergleichmäßigen. Dieses Beizen, für das man saure oder alkalische wäßrige Lösungen einsetzt, geschieht bisher überwiegend in Teileanlagen kurzfristig vor dem Verschweißungsprozeß. Durch die enge zeitliche Abstimmung soll der erneute Aufbau störender Korrosions- und Verschmutzungsschichten unterdrückt werden. Demgegenüber erfolgt eine chemische Vorbehandlung des Aluminiums in Bandanlagen (Coilanlagen), gegebenenfalls mit nachfolgender Schutzlackierung, derzeit nur für Teile, die nicht mehr geschweißt werden sollen.

Für einen verstärkten Einsatz von Aluminium in der Fahrzeug-Großserienfertigung ist es jedoch vorzuziehen, den Beizvorgang beim Hersteller bzw. Lieferanten des Aluminiumbandes durchzuführen. Dies ermöglicht es, die chemischen Arbeitsgänge Reinigen, Beizen, Spülen, Trocknen und Beölen sowie die damit verbundenen Vorgänge der Abwasserbehandlung und der Entsorgung rationeller, wirtschaftlicher und umweltverträglicher zu gestalten. Entsorgungstechnisch besonders günstig sind sogenannte "No-Rinse"-Verfahren, bei denen die Behandlungslösungen beispielsweise durch Walzenauftrag ("Chemcoater") aufgebracht und ohne Spülen aufgetrocknet werden. Diese Verfahren reduzieren den Chemikalienverbrauch und den Aufwand für die Aufarbeitung des Spülwassers erheblich. Sie sind allerdings nur für Substrate mit glatten Oberflächen, beispielsweise Metallbänder, geeignet.

Eine solche lieferantenseitige chemische Vorbehandlung bringt jedoch das Problem mit sich, daß sich die gebeizten Aluminiumoberflächen je nach Lagerbedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit, Luftverschmutzung, Zeit) wieder mit neuen wenig spezifischen, ungleichmäßigen und anorganisch oder organisch verunreinigten Oxid-/Hydroxidschichten überziehen. Durch diese unkontrollierte Veränderung des Oberflächenzustandes und des damit verbundenen elektrischen Oberflächenwiderstandes ist das Einhalten konstanter Arbeitsbedingungen bei den Verbindungstechniken Schweißen und Kleben nicht möglich.

Nach dem Stand der Technik wäre dieses Problem dadurch lösbar, daß man direkt nach dem Beizvorgang Chromat-haltige Konversionsschichten aufbringt. In Verbindung mit einer Korrosionsschutzbeölung überstehen diese auch lange Lagerzeiten (bis zu 6 Monate) ohne Korrosion und ohne Einbuße an Klebefähigkeit. Chromat-haltige Konversionsschichten bringen jedoch hinsichtlich der betrachteten Einsatzgebiete folgende schwerwiegende Nachteile mit sich, die es erschweren, für das vorgesehene Einsatzgebiet solche Konversionsschichten zu verwenden:

1. Die Aluminiumteile werden nach Umformung oft geschliffen, um die Paßform zu verbessern. Dabei können toxische und carcinogene Chrom(VI)-haltige Verbindungen im Schleifstaub auftreten. Deshalb müssen erhöhte Anforderungen an Maßnahmen zum Erhalt der Arbeitssicherheit vor Ort gestellt werden.
2. Im Automobilbau werden die mit Chromat vorbehandelten Aluminiumteile mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem Stahl zu einer sogenannten Multimetallkarosse zusammengefügt und durch die Karossen-Vorbehandlungsanlage gefahren. In der üblichen alkalischen Reinigungsstufe können lösliche Chrom(VI)-Verbindungen aus der Schicht herausgelöst werden. Hierdurch nimmt zum einen die Korrosionsschutzfunktion der Schicht ab und zum anderen muß die Chromat-haltige Reinigerlösung bei der Entsorgung einem speziellen Entgiftungsschritt unterworfen werden.

Die chromfreie Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen mit Fluoriden von Bor, Silicium, Titan oder Zirkonium allein oder in Verbindung mit organischen Polymeren ist zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes und zur Erzeugung einer Grundlage für eine anschließende Lackierung prinzipiell bekannt: Die US-A-5 129 967 offenbart Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
- b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure.

EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
- b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen  $H_2ZrF_6$ ,  $H_2TiF_6$  und  $H_2SiF_6$ , wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wäßriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
- b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen  $H_2ZrF_6$ ,  $H_2TiF_6$  und  $H_2SiF_6$ , und
- c) einer Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

DE-C-19 33 013 offenbart Behandlungsbäder mit einem pH-Wert oberhalb 3,5, die neben komplexen Fluoriden des Bors, Titans oder Zirkoniums in Mengen von 0,1 bis 15 g/l, bezogen auf die Metalle, zusätzlich 0,5 bis 30 g/l Oxidationsmittel, insbesondere Natriummetanitrobenzolsulfonat enthalten.

DE-C-24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u. a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als  $ZrO_2$ , enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6–8 liegt.

US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

- a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen  $1,1 \times 10^{-5}$  bis  $5,3 \times 10^{-3}$  mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
- b)  $1,1 \times 10^5$  bis  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/l einer Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
- c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

Dabei ist ein Molverhältnis zwischen der Fluorosäure und Phosphat von etwa 2,5 : 1 bis etwa 1 : 10 einzuhalten.

DE-A-27 15 292 offenbart Behandlungsbäder für die chromfreie Vorbehandlung von Aluminiumdosen, die mindestens 10 ppm Titan und/oder Zirkon, zwischen 10 und 1000 ppm Phosphat und eine zur Bildung komplexer Fluoride des vorhandenen Titans und/oder Zirkons ausreichenden Menge Fluorid, mindestens jedoch 13 ppm, enthalten und pH-Werte zwischen 1,5 und 4 aufweisen.

WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wäßriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-%  $H_2ZrF_6$  und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C<sub>1-4</sub>-alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxystyrol-Polymers verwendet. Fakultative Komponenten sind 0,05–10 Gew.-% dispergiertes  $SiO_2$ , 0,06 bis 0,6 Gew.-% eines Lösevermittlers für das Polymer sowie Tensid. Das genannte Polymer fällt unter die Gruppe der unten beschriebenen und im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren "Umsetzungsprodukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen".

Diese Behandlungsbäder nach dem Stand der Technik wurden zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes, ggf. in Verbindung mit guter Lackhaftung, entwickelt. Die Kriterien der Phosphatierbarkeit und des erforderlichen geringen Verschleißwiderstandes wurden dabei nicht beachtet.

Der Erfindung liegt demgegenüber die bisher in der Technik nicht gestellte Aufgabe zugrunde, ein chromfreies Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen bereitzustellen, das es ermöglicht, diese Oberflächen nach gegebenenfalls zwischengeschalteten mechanischen Bearbeitungsschritten wie beispielsweise Umformen oder Fügen und/oder physikalisch-chemischen Schritten wie Reinigen und Spülen anschließend mit im Stand der Technik bekannten Konversionsverfahren zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes weiterzubehandeln. Als Konversionsverfahren zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes kommen insbesondere eine Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, eine Chromatierung oder eine chromfreie Konversionsbehandlung entsprechend der vorstehend genannten Literatur, beispielsweise mit reaktiven organischen Polymeren und/oder mit Verbindungen, insbesondere Fluorokomplexen, der Elemente Titan, Zirkon und/oder Hafnium in Betracht. Die aufgabengemäße Vorbehandlung muß einen temporären Korrosionsschutz für eine längere Lagerzeit, beispielsweise zwei bis drei Monate, gewährlei-

sten, ohne daß die Verklebbarkeit des Materials oder die Verschweißbarkeit beispielsweise durch elektrisches Widerstandsschweißen negativ beeinflußt werden. Für die Verschweißbarkeit mittels Widerstandsschweißen ist es insbesondere erforderlich, daß der elektrische Oberflächenwiderstand möglichst gleichmäßig ist, einen Wert von etwa 400  $\mu\text{Ohm}$  nicht überschreitet und vorzugsweise unterhalb von etwa 100  $\mu\text{Ohm}$  liegt. Nach alkalischer Beize und anschließender Lagerung von 4 Wochen streuen demgegenüber die elektrischen Oberflächenwiderstände örtlich sehr stark und überdecken einen Bereich von 100 bis 1500  $\mu\text{Ohm}$ . Die Messung des Oberflächenwiderstandes erfolgt dabei gemäß dem genannten Merkblatt DVS 2929 in Form einer Einzelblechmessung mit Eiselektroden mit einem Durchmesser von 20 mm.

Weiterhin ist an die Beschichtung die Bedingung zu stellen, daß die damit überzogenen Teile nach dem Zusammenbau zu einer Multimetallkarosse bei der derzeit üblichen Multimetall-Vorbehandlung der fertigen Karosse im Automobilwerk, bestehend zumindest aus den Verfahrensschritten Reinigen, Spülen, Zinkphosphatieren, Spülen, VE-Wasser-Spülen, mit einer permanent korrosionsschützenden Zinkphosphatschicht bedeckt werden. Als Multimetallkarosse wird eine Karosse bezeichnet, die hergestellt ist aus mindestens zwei der Materialien: Aluminium, Stahl, verzinkter, legierungsverzinkter, aluminierter oder legierungsaluminierter Stahl. Geeignete Multimetall-Phosphatierverfahren sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Konversionsbehandlung bekannt, beispielsweise aus DE-A-39 18 136 und EP-A-106 459, und stellen keinen Gegenstand dieser Erfindung dar. Alternativ kommen im Falle einer Ganzaluminium-Karosserie weitere permanent korrosionsschützende Konversionsbehandlungen in Frage, die durch den erfindungsgemäßen ersten Konversionsschritt nicht behindert werden dürfen. Beispielsweise genannt seien die Chromatierung mit Cr(VI)- und/oder Cr(III)-haltigen Behandlungsbädern oder die oben genannten chromfreien Konversionsverfahren.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen zunächst nach dem Stand der Technik sauer oder alkalisch reinigt und spült. Erfindungsgemäß wird anschließend ein dünner Konversionsüberzug aufgebracht, der aus (Misch)Oxiden, (Misch)Fluoriden und/oder Oxyfluoriden von Aluminium und mindestens einem der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium besteht und der mit organischen Polymeren vom Typ der Polyacrylate einschließlich Acrylat-haltigen Copolymeren oder Umsetzungsprodukten von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen modifiziert sein kann. Das Merkmal "dünn" ist so zu verstehen, daß die Konzentration der schichtbildenden Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon und/oder Hafnium auf der Aluminiumoberfläche zusammen im Bereich 1–80  $\text{mg/m}^2$ , insbesondere im Bereich 2–20  $\text{mg/m}^2$  liegt. Der Polymergehalt des Konversionsüberzuges darf 5  $\text{mg/m}^2$  nicht übersteigen und soll vorzugsweise im Bereich 0 bis 3  $\text{mg/m}^2$  liegen.

Die Erfindung beschreibt demnach ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer zweiten, permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, vorzugsweise einer Chromatierung, einer chromfreien Konversionsbehandlung mit reaktiven organischen Polymeren und/oder mit Verbindungen der Elemente Titan, Zirkon und/oder Hafnium, oder einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit sauren wäßrigen Behandlungslösungen in Kontakt bringt, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen der Fluoro-Anionen von insgesamt zwischen 100 und 4000, vorzugsweise 200 bis 2000,  $\text{mg/l}$  enthalten und einen pH-Wert zwischen 0,3 und 3,5, vorzugsweise zwischen 1 und 3, aufweisen.

Dabei können die Behandlungslösungen zusätzlich Polymere vom Typ der Polyacrylate und/oder der Umsetzungsprodukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen in Konzentrationen unter 500  $\text{mg/l}$ , vorzugsweise unter 200  $\text{mg/l}$  enthalten. Enthält die Behandlungslösung Zr, soll die Konzentration der Umsetzungsprodukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen kleiner als 100  $\text{mg/l}$  sein.

Weitere potentielle Komponenten der Behandlungsbäder sind: freie Fluoridionen in Konzentrationen bis zu 500  $\text{mg/l}$  und Polyhydroxycarbonsäuren oder ihre Anionen, insbesondere Gluconationen, in Konzentrationen bis zu 500  $\text{mg/l}$ .

Die komplexen Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium, d. h. die Anionen  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{ZrF}_6^{2-}$  oder  $\text{HfF}_6^{2-}$ , können in Form der freien Säuren oder als Salze eingebracht werden. Als Gegenionen kommen insbesondere Alkalimetall- und Ammoniumionen in Betracht. Dies gilt ebenso für die fakultativen Komponenten freies Fluorid und Polyhydroxycarbonsäuren. Sofern diese Komponenten nicht oder nicht ausschließlich in Form der Säuren eingesetzt werden, kann eine Einstellung des pH-Werts der Behandlungsbäder auf den erfindungsgemäßen Bereich von 0,3 bis 3,5 erforderlich werden. Hierfür sind insbesondere Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure geeignet. Bevorzugt ist eine Einstellung des pH-Werts der Behandlungslösung auf den Bereich 1 bis 3. Je nach Substrat kann die Anwesenheit von Sulfaten im Behandlungsbad in Konzentrationen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, vorteilhaft sein.

Als fakultative Zusätze in Konzentrationen unter 500  $\text{mg/l}$  geeignete Polymere vom Typ der Acrylate einschließlich Acrylat-haltigen Copolymeren sind als Handelsprodukte im Stand der Technik bekannt. Besonders geeignet sind wasserlösliche Polyacrylsäuren im Molmassenbereich zwischen 20 000 und 100 000 Dalton, insbesondere solche mit einer mittleren Molmasse von etwa 50 000 bis 60 000 Dalton, deren 5 gew.-%ige wäßrige Lösung einen pH-Wert von etwa 2 aufweisen.

Geeignete Polymere vom Typ der Umsetzungsprodukte von Polyvinylphenol mit Aldehyden und organischen Aminen sind als Mittel zur Oberflächenbehandlung von Metallen und insbesondere zu einer passivierenden Nachspülung konversionsbehandelter Metalloberflächen bekannt, beispielsweise aus der EP-A-319 016 und der EP-A-319 017. Dabei handelt es sich um Polymere mit Molmassen bis zu 2 000 000 Dalton bei einem bevorzugten Molmassenbereich zwischen 7000 und 70 000 Dalton. In den Ketten können die gegebenenfalls substituierten Phenolringe über ein oder zwei Kohlenstoffatome verknüpft sein, wobei gegebenenfalls die Ketten einem Nachvernetzungsprozeß unterworfen worden sein können. Charakteristischerweise ist zumindest an einen Teil

der Phenolringe über ein Kohlenstoffatom ein Stickstoffatom gebunden, das einen weiteren Alkylsubstituenten trägt, der mindestens über eine Hydroxy-Funktion verfügt. Dieser Aufbau verleiht dem Polymer chelatisierende Eigenschaften gegenüber Metallionen.

In der Technik der Konversionsbehandlung ist es üblich, die Behandlungsbäder nicht durch Zusammenmischen der einzelnen Komponenten vor Ort in den erwünschten Konzentrationen herzustellen, sondern vorgefertigte Konzentrate zur Herstellung der Bäder durch Verdünnen mit Wasser einzusetzen. Demgemäß umfaßt die Erfindung auch wäßrige Konzentrate, die beim Verdünnen mit Wasser auf 0,5 bis 10 Volumen-% die vorstehend beschriebenen Behandlungslösungen ergeben.

Die Behandlungslösungen sollen Temperaturen zwischen 15 und 60°C aufweisen und können durch Spritzen, Tauchen oder im No-Rinse-Verfahren auf die Aluminiumoberflächen aufgebracht werden. Bei Spritz- oder Tauchapplikation liegen die erforderlichen Behandlungszeiten zwischen 5 und 90 Sekunden. Beim No-Rinse-Verfahren, das beispielsweise durch Walzenauftrag (sog. Chemcoater) durchgeführt werden kann, ist die Einstellung einer bestimmten Naßfilmdicke durch Abquetschwalzen ein verfahrensrelevanter Schritt. Die Naßfilmdicke soll zwischen 2 und 10 ml/m<sup>2</sup>, vorzugsweise zwischen 4 und 6 ml/m<sup>2</sup> liegen.

Während sich an die Behandlung im No-Rinse-Verfahren definitionsgemäß kein Spülschritt anschließt, kann im Anschluß an die Tauch- oder Spritzbehandlung fakultativ eine Wasserspülung mit vollentsalztem Wasser erfolgen, wobei die Temperatur des Spülwassers zwischen 10 und 40°C liegen soll.

Unabhängig vom Applikationsverfahren ist es vorteilhaft, die Aluminiumoberflächen nach der Behandlung bei Temperaturen zwischen 40 und 85°C zu trocknen.

Da das beschriebene erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren am Beginn der Bearbeitungskette Vorbehandeln — gegebenenfalls Umformen — Fügen (= Kleben oder Schweißen) — Konversionsbehandlung — Lackieren steht, ist es im funktionalen Zusammenhang mit den nachfolgenden Schritten zu sehen. Demgemäß fällt es unter den Rahmen der Erfindung, daß

- a) zwischen der Vorbehandlung der Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen und der permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung — insbesondere einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, einer Chromatierung oder einer chromfreien Konversionsbehandlung — die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen einem spanlosen und/oder spanabhebenden Umformungsprozeß unterzogen werden und/oder
- b) zwischen der Vorbehandlung der Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen und der permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung — insbesondere einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, einer Chromatierung oder einer chromfreien Konversionsbehandlung — die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen miteinander oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aluminisiertem und/oder legierungsaluminisiertem Stahl durch Kleben und/oder durch Schweißen, insbesondere durch elektrisches Widerstandsschweißen verbunden werden und/oder
- c) zwischen der Vorbehandlung der Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen und der permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung — insbesondere einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, einer Chromatierung oder einer chromfreien Konversionsbehandlung — Reinigungs- und/oder Beizschritte, Zwischenspülungen mit Wasser und/oder mit aktivierenden Spülbädern erfolgen.

#### Beispiele

#### Ausführungsbeispiele

Aluminiumbleche der Größe 100 × 200 mm und Dicke 1,1 mm verschiedener Legierungen aus der Gruppe AA 6000 verschiedener Hersteller und verschiedenen Alters (vergl. Tab. 2) wurden mit einer 1%igen wäßrigen alkalischen Reinigerlösung (Ridoline® C 72, Fa. Henkel) bei 65°C 10–12 s von der Korrosionsschuttbefestigung befreit, 5 s bei Raumtemperatur in Betriebswasser und dann 5 s bei Raumtemperatur in vollentsalztem (VE-)Wasser gespült. Anschließend erfolgte die Konversionsbehandlung mit erfindungsgemäßen Behandlungslösungen und Vergleichslösungen gemäß Tab. 1 und Verfahren nach Tab. 2. Diese wurde entweder im Tauch-, Spritz- oder im Schleuderverfahren (Simulation des Auftrages im Chemcoater = No Rinse) durchgeführt. Nach dem Schleudern in einer Lackschleuder mit 550 Umdrehungen pro Minute, was bei einer Schleuderdauer von 5 Sekunden einen Naßfilm von 5 bis 6 µm ergibt, wurden die Muster sofort bei 70°C im Trockenschrank 10 min getrocknet. Die im Spritz- oder Tauchverfahren behandelten Mustertafeln wurden anschließend noch 5 s unter leichter Bewegung in VE-Wasser gespült und anschließend getrocknet. Die Leitfähigkeit des ablaufenden Wassers nach der VE-Schlußspülung sollte dabei 20 µS nicht übersteigen. Als Hinweis auf eine gute Punktschweißbarkeit gilt der Oberflächenwiderstand. Er wird gemäß DVS-Merkblatt 2929 (Deutscher Verband für Schweißtechnik, Stand August 85) ermittelt. Es wurde die im Merkblatt 2929 dargestellte Einblechmethode verwendet (Elektrodenkraft: 75 KN, Stromstärke: 20 A). Bei den in Tab. 2 angegebenen Widerstandswerten ist der Nullwert (Elektroden sitzen aufeinander) bereits abgezogen. Tab. 2 enthält die Widerstandswerte nach unterschiedlichen Lagerzeiten (1 Tag, 30 Tage, 60 Tage).

Als Beispiel für eine permanent korrosionsschützende Konversionsbehandlung wurde die Überphosphatierbarkeit der behandelten Muster wie folgt geprüft: Die mit dem erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahren bez. mit Vergleichsverfahren temporär korrosionsgeschützten Bleche wurden mit dem folgenden Verfahrensgang behandelt:

## 1. Reinigen:

Alkalischer Reiniger Ridoline® C 1250 I (Fa. Henkel) 2%, 55°C, 3 min

## 2. Spülen:

5 in Kölner Leitungswasser

## 3. Aktivieren:

Titanphosphathaltiges Aktivierungsmittel Fixodine® L (Fa. Henkel)

1% in VE-Wasser; RT, 45 s

10

## 4. Phosphatieren:

Triktion-Phosphatierverfahren Granodine® 958 F (Fa. Henkel) nach EP-A-106 459 mit den Betriebsparametern gemäß Betriebsanleitung

Freie Säure 1,0 – 1,1

15

Gesamtsäure 20,4

Zn 1,11 g/l

Toner (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 1,8 – 2,0 Pkte.

freies Fluorid 600 ppm

52°C, 3 min

20

## 5. Spülen

in Leitungswasser, RT, 20 s

## 6. Spülen

25

in VE-Wasser, RT, 20 s

## 7. Trocken

durch Abblasen mit Preßluft.

30

Die visuelle Beurteilung aller phosphatierten Oberflächen nach erfindungsgemäßer Passivierung ergab eine hellgraue, gleichmäßige, feste Phosphatschicht. Diese wurde durch Aufnahme von Vergrößerungen im Röntgen-elektronenmikroskop bestätigt.

35

Wie die Ausführungsbeispiele zeigen, sind die erhaltenen Ergebnisse von der gewählten Legierung und von der Vorgeschichte des Materials (Lagerzeit) abhängig. Mit der Legierung AC120 werden generell die besseren Ergebnisse erhalten. In allen Fällen erfindungsgemäßer Konversionsbehandlung liegen jedoch die Befunde hinsichtlich Oberflächenwiderstand und Phosphatierbarkeit im technisch erforderlichen Rahmen.

40

Demgegenüber zeigen die mit Vergleichslösungen behandelten Muster deutliche Abweichungen: Eine Erhöhung der Polymerkonzentration (Vergl. 1) führt zu hohen Oberflächenwiderständen und zum Verlust der Phosphatierbarkeit. Verringert man die Konzentration der komplexen Fluoride unter die erfindungsgemäße Mindestkonzentration (Vergl. 2 und 3), bleibt die Phosphatierbarkeit zwar erhalten, die Oberflächenwiderstände nehmen jedoch mit der Lagerzeit stark zu und streuen beträchtlich. Eine Erhöhung der Konzentration der komplexen Fluoride über den erfindungsgemäßen Bereich hinaus (Vergl. 4) führt zu zwar mit der Lagerzeit nur gering ansteigenden, aber generell zu großen Oberflächenwiderständen. Weiterhin wird die Phosphatierbarkeit negativ beeinflusst. Vergleichsbeispiel 5 zeigt den negativen Einfluß einer zu hohen Phosphatkonzentration auf den Oberflächenwiderstand.

45

Die Prüfung auf Verklebbarkeit erfolgte mit Zugscherversuchen gemäß DIN 53 283 unter Verwendung eines handelsüblichen 2-Komponenten-Epoxiklebstoffs nach Gebrauchsanleitung (Terokal® 5045, Firma Teroson, Heidelberg). Als Substrat wurde die Legierung AC 120 verwendet, die nach Verfahren gemäß Tabelle 2 behandelt und anschließend 30 Tage offen gelagert wurde. Eine weitere Vorbehandlung vor der Bestimmung der Klebefestigkeit erfolgte nicht. Zum Vergleich wurden die Werte für eine nur entfettete und für eine grünchromatierte Probe nach gleicher Lagerzeit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

50

55

60

65

Tabelle 1: Konversionsverfahren; Badkonzentrationen in mg/l

Versuch Nr.	TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	HF	Polymer <sup>1)</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gluconat	pH
Beisp. 1 (B1)	780	-	-	-	135	-	675	-	-	450	3,0
Beisp. 2 (B2)	780	-	100	-	50	-	650	-	-	500	2,7
Beisp. 3 (B3)	-	1000	-	-	-	A, 100	-	-	-	-	2,5
Beisp. 4 (B4)	-	1000	-	-	-	B, 80	-	-	-	-	2,5
Beisp. 5 (B5)	-	2000	-	-	280	-	-	-	-	-	2,0
Beisp. 6 (B6)	-	800	-	200	-	-	-	-	-	-	2,5
Beisp. 7 (B7)	2700	-	-	-	140	-	-	-	-	-	2,0
Beisp. 8 (B8)	-	600	-	-	70	-	-	1600	-	300	1,7
Beisp. 9 (B9)	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6
Beisp. 10 (B10)	1000	-	-	-	-	-	-	-	5000	-	1,3
Beisp. 11 (B11)	1000	-	-	-	-	-	-	-	10000	-	1,0
Beisp. 12 (B12)	1000	-	-	-	-	-	-	-	30000	-	0,5
Beisp. 13 (B13)	-	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6
Beisp. 14 (B14)	1000	-	-	-	-	A, 100	-	-	-	-	2,5
Beisp. 15 (B15)	1000	-	-	-	-	B, 100	-	-	-	-	2,5

Fortsetzung Tabelle 1: Konversionsverfahren; Badkonzentrationen in mg/l

Versuch Nr.	TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	HF	Polymer <sup>1)</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gluconat	pH
Vergl. 1 (V1)	-	1000	-	-	-	A, 1000	-	-	-	-	2,5
Vergl. 2 (V2)	50	-	-	-	-	-	-	100	-	-	2,8
Vergl. 3 (V3)	-	-	-	-	-	A, 100	-	200	-	-	2,5
Vergl. 4 (V4)	-	6000	-	-	280	-	-	-	-	-	2,0
Vergl. 5 (V5)	-	2000	-	-	-	-	800	-	-	-	2,3
Vergl. 6 (V6)	-	-	-	-	-	-	-	-	10000	-	1,0

1) Polymere: A: wasserlösliche Polyacrylsäure, mittlere Molmasse 50000

B: Umsetzungsprodukt von Poly(4-vinylphenol) mit Formaldehyd und N-Methylglucamin gemäß EP-A-319 016; mittlere Molmasse 40000

Tabelle 2

Applikationsart, elektrischer Oberflächenwiderstand<sup>1)</sup>( $\mu$ -Ohm) und Phosphatierbarkeit nach 30 Tagen

Muster	Applikation	Temperatur (Zeit)	Widerstand nach			Phosphatier- barkeit <sup>3)</sup>
			1 Tag	30 Tage	60 Tage	
B1, a <sup>2)</sup> B1, b <sup>2)</sup> B1, c <sup>2)</sup>	Tauchen	60 °C  (8 sec.)	115-140 100-300 30- 50	100-200 130-350 90-180	400-500 400-500 400-500	o o +
B2, a B2, b B2, c		60 °C  (8 sec.)	100-150 90-250 30- 50	150-200 100-300 80-150	300-400 300-400 250-400	o o +
B3, a B3, b B3, c	No- Rinse	20 °C	30- 45 40- 80 10- 15	50- 80 40- 60 30- 35	80-100 80-160 70-110	o + +
B4, a B4, b B4, c			30- 40 30- 60 10- 15	50- 80 40- 70 20- 30	90-120 80-150 70-120	+ + +
B5, a B5, b B5, c			40- 50 20- 25 4- 7	45- 85 40- 80 15- 20	100-160 75- 90 50- 70	+ + +
B6, a B6, b B6, c	No- Rinse	20 °C	30- 45 20- 50 10- 15	50- 85 35- 60 20- 30	80-150 70-130 50- 80	+ + +
B7, a B7, b B7, c		45 °C  (60 sec.)	120-200 120-180 100-150	150-250 160-240 150-200	200-300 200-300 200-250	o o +

Muster	Applikation	Temperatur (Zeit)	Widerstand nach			Phospha- tierbar- keit <sup>3)</sup>
			1 Tag	30 Tage	60 Tage	
B8, a B8, b B8, c	Tauchen	45 °C  (5 sec.)	60-100 50-100 10- 25	80-120 130-180 20- 55	250-500 200-500 75-100	+
B9, c B9, b		40-45 °C (25 sec.)	15- 25 20- 30	20- 30 30- 40	20- 30 30- 40	+
B10, c B10, b		40-45 °C (25 sec.)	10- 20 15- 20	10- 20 15- 25	10- 20 15- 25	+
B11, c B11, b	Spritzen	40-45 °C (25 sec.)	5- 10 10- 15	5- 10 10- 20	3- 10 10- 20	+
B12, c B12, b		40-45 °C (25 sec.)	3- 10 10- 15	3- 10 15- 25	3- 10 15- 25	+
B13, a B13, b B13, c	No- Rinse	20 °C	24- 30 25- 40 4- 7	40- 55 50- 80 20- 30	70- 80 55- 80 75- 85	+
B14, c B14, b			20- 25 40- 70	30- 40 40- 80	70-100 80-160	+
B15, c B15, b			15- 25 30- 50	25- 40 35- 70	60-100 70-140	+

Muster	Applikation	Temperatur (Zeit)	Widerstand nach			Phospha- tierbar- keit <sup>3)</sup>
			1 Tag	30 Tage	60 Tage	
V1, a V1, b V1, c	No- Rinse	20 °C	500-800 400-700 400-600	600- 800 500- 800 500- 700	700-1000 600- 900 500- 700	- - -
V2, a V2, b V2, c	Tauchen	60 °C	100-300	500-1000	600-1000	+
			80-200	200- 900	400-1000	+
		(8 sec.)	40- 60	200-1000	300-1000	+
V3, a V3, b V3, c	Tauchen	60 °C	80-200	300-1200	400-1200	+
			50-150	200-1000	300-1100	+
		(8 sec.)	30- 70	100- 700	300- 900	+
V4, a V4, b V4, c	No- Rinse	20 °C	500-700 500-800 400-700	600- 900 600- 950 500- 900	700-1000 700-1000 650- 900	- o o
V5, c	No-Rinse	20 °C	700-1000	700-1000	700-1000	+
V6, c V6, b	Spritzen	40-45 °C (25 sec.)	10- 20 10- 15	100- 150 90- 130	300- 700 300- 800	+

- 1) Gemessen nach DVS-Merkblatt 2929, Einzelblech-Messung, Eisenelektroden mit Durchmesser 20 mm.
- 2) Verwendete Legierungen der Gruppe AA 6016
  - a: T 6009, Fa. Alcoa; >12 Monate gelagert
  - b: T 6009, Fa. Alcoa; 3 Monate gelagert
  - c: AC 120, Fa. Alusuisse; Neumaterial
- 3) Phosphatierbarkeit (Rasterelektronenmikroskop-Bilder)
  - +: geschlossene, feinkristalline Phosphatschicht
  - o: geschlossene, vergrößerte Phosphatschicht
  - : Phosphatschicht nicht geschlossen bis nicht vorhanden

Tabelle 3

Zugscherfestigkeiten (Überlappung: 25 x 12 mm)

	Muster	Zugscherfestigkeit (MPa)
5	B2c	12,3
	B3c	13,5
	B6c	11,5
10	B7c	12,8
	B11c	13,2
	B13c	14,2
	B14c	12,0
15	entfettet	15,5
	grünchromatiert	12,0

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer zweiten, permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, vorzugsweise einer Chromatierung, einer chromfreien Konversionsbehandlung mit reaktiven organischen Polymeren und/oder mit Verbindungen der Elemente Titan, Zirkon und/oder Hafnium, oder einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit sauren wäßrigen Behandlungslösungen in Kontakt bringt, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen der Fluoro-Anionen von insgesamt zwischen 100 und 4000, vorzugsweise 200 bis 2000, mg/l enthalten und einen pH-Wert zwischen 0,3 und 3,5, vorzugsweise zwischen 1 und 3, aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösungen zusätzlich Polymere vom Typ der Polyacrylate und/oder der Umsetzungsprodukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen in Konzentrationen unter 500 mg/l, vorzugsweise unter 200 mg/l enthalten, und daß bei Gegenwart von Zirkon in der Behandlungslösung die Konzentration der Umsetzungsprodukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen weniger als 100 mg/l beträgt.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösungen zusätzlich freie Fluoridionen in Konzentrationen bis zu 500 mg/l enthalten.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösungen zusätzlich Polyhydroxycarbonsäuren oder ihre Anionen, insbesondere Gluconationen, in Konzentrationen bis zu 500 mg/l enthalten.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösungen zusätzlich Sulfationen in Konzentrationen bis zu 50 g/l, vorzugsweise zwischen 1 und 30 g/l, enthalten.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungslösungen Temperaturen zwischen 15 und 60°C aufweisen und durch Spritzen, Tauchen oder im No-Rinse-Verfahren auf die Aluminiumoberflächen aufgebracht werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumoberflächen nach der Behandlung bei Temperaturen zwischen 40 und 85°C getrocknet werden.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Vorbehandlung der Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen und der permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, insbesondere einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, einer Chromatierung oder einer chromfreien Konversionsbehandlung, die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen einem spanlosen und/oder spanabhebenden Umformungsprozeß unterzogen werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Vorbehandlung der Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen und der permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, insbesondere einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, einer Chromatierung oder einer chromfreien Konversionsbehandlung, die Teile aus Aluminium oder seinen Legierungen miteinander oder mit Teilen aus Stahl und/oder verzinktem und/oder legierungsverzinktem Stahl und/oder aluminisiertem und/oder legierungsaluminisiertem Stahl durch Kleben und/oder durch Schweißen, insbesondere durch elektrisches Widerstandsschweißen, verbunden werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Vorbehandlung der Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen und der permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, insbesondere einer Phosphatierung mit sauren zinkhaltigen Phosphatierbädern, einer Chromatierung oder einer chromfreien Konversionsbehandlung, Reinigungsschritte und Zwischenspülungen mit Wasser und/oder mit aktivierenden oder passivierenden Spülbädern erfolgen.
11. Wäßriges Konzentrat zur Bereitung der Behandlungslösungen für das Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 durch Verdünnen mit Wasser auf 0,5 bis 10 Volumen-%.